

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 27/26, C08G 65/10, B01J 31/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/19063
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	22. April 1999 (22.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06312		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, D-51368 Leverkusen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)			
(30) Prioritätsdaten:		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
197 45 120.9 13. Oktober 1997 (13.10.97) DE 197 57 574.9 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE 198 10 269.0 10. März 1998 (10.03.98) DE 198 34 573.9 31. Juli 1998 (31.07.98) DE 198 42 382.9 16. September 1998 (16.09.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). KUMPF, Robert-Joseph [US/DE]; Am Kreuz 24, D-40489 Düsseldorf (DE). OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, D-47800 Krefeld (DE). SCHÄFER, Walter [DE/DE]; In den Weiden 25, D-42799 Leichlingen (DE). SCHNEIDER, Michael [DE/DE]; Roggendorfsstrasse 61, D-51061 Köln (DE).			
(54) Title: CRYSTALLINE DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS			
(54) Bezeichnung: KRISTALLINE DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHER-POLYOLEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to highly active, substantially crystalline double metal cyanide (DMC) catalysts for producing polyether polyols by polyaddition of alcohol ethers on active hydrogen atoms comprising starter compounds. The catalyst contains a) double metal cyanide compounds, b) of c), various organic complex ligands and c) functionalized polymers. The inventive catalysts have an intensely increased activity for producing polyether polyol.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft hochaktive, substantiell kristalline Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) von c) verschiedene organische Komplexliganden und c) funktionalisierte Polymere enthält. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen für die Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

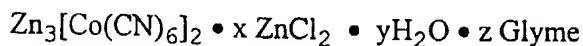
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

KRISTALLINE DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHER-POLYOLEN

5 Die Erfindung betrifft hochaktive, substantiell kristalline Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

10 Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe beispielsweise US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 und US 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der
15 konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wässrige Lösung eines Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines
20 niedermolekularen organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wässrige Lösungen von Zinkchlorid (im Überschuß) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wässriger Glyme-Lösung wird ein aktiver
25 Katalysator der allgemeinen Formel



erhalten (siehe z.B. EP 700 949).

30

Aus EP 700 949, WO 97/40086 und WO 98/16310 sind verbesserte DMC-Katalysatoren bekannt, die neben der Doppelmetallcyanidverbindung und dem organischen Komplexliganden zusätzlich einen Polyether (EP 700 949, WO 97/40086) oder ein funktionalisiertes Polymer bzw. ein davon abgeleitetes wasserlösliches Metallsalz (WO 98/16310) enthalten.

Die verbesserten DMC-Katalysatoren besitzen außerordentlich hohe Aktivität und ermöglichen die Herstellung von Polyetherpolyolen bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen (20-25 ppm; siehe Tabelle 1 in WO 98/16310).

Die in EP 700 949, WO 97/40086 und WO 98/16310 beschriebenen verbesserten DMC-Katalysatoren sind überwiegend nicht-kristallin (d.h. amorph). Entscheidend für die sehr hohe Aktivität dieser DMC-Katalysatoren ist, daß bei der Präparation die Bildung hochkristalliner Formen des Katalysators unterdrückt wird (siehe Seite 11, Zeilen 20-28 in WO 98/16310). Infolgedessen ist das Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatorpulver gekennzeichnet durch das Fehlen scharfer, für hochkristallines Zinkhexacyanocobaltat charakteristischer Linien bei etwa 5,07, 3,56, 2,54 und 2,28 Å (siehe Seite 4, Zeilen 25-26 in EP 700 949, Seite 8, Zeilen 5-8 in WO 97/40086 und Seite 8, Zeilen 26-29 in WO 98/16310). Die Röntgenbeugungsdiagramme dieser Katalysatoren zeigen dagegen einen einzelnen, relativ scharfen Peak bei etwa 3,7-3,8 Å und zwei weitere, breitere Signale bei etwa 4,7-4,9 Å bzw. 5,8-6,2 Å (siehe Seite 4, Zeilen 22-24 und Tabelle 2 in EP 700 949, Seite 8, Zeilen 1-5 in WO 97/40086 und Seite 10, Zeilen 7-16 und Fig.1 in WO 98/16310).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen deutlich erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Reaktionszeiten der Polyetherpolyol-Herstellung zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator dann in so geringen Konzentrationen (20 ppm oder weniger) eingesetzt

werden, daß eine ansonsten sehr aufwendige Katalysatorabtrennung nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt für Polyurethan-Anwendungen verwendet werden kann.

- 5 Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, einen organischen Komplexligenanden und ein funktionalisiertes Polymer enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen, wenn der DMC-Katalysator substantiell kristallin ist.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein hochaktiver Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, enthaltend
- a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine, Doppelmetallcyanid-Verbindung,
- 15 b) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, von c) verschiedenen organischen Komplexligenanden, und
- c) eines oder mehrere, vorzugsweise ein, funktionalisiertes Polymer,
- 20 wobei der Katalysator substantiell kristallin ist.

In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls d) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder e) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I) $M(X)_n$ aus der Herstellung der

25 Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein.

In Formel (I) wird M ausgewählt aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II),

30 Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate,

Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

5 Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

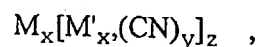
10 Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I) $M(X)_n$, wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind
15 gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-
20 bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

25 Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II) $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder
30 mehrere dieser Metalle enthalten. Y sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und ein Alkalimetallion oder ein Erdalkalimetallion. A sind gleich oder ver-

5
 10
 15
 20
 25
 30
 verschieden, vorzugsweise gleich, und ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a, als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, daß die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin M wie in Formel (I) und M' wie in Formel (II) definiert ist, und x, x', y und z sind ganzzahlig und so gewählt, daß die Elektronenneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

$x = 3$, $x' = 1$, $y = 6$ und $z = 2$,

$M = \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)} \text{ oder } \text{Ni(II)}$ und

$M' = \text{Co(III)}, \text{Fe(III)}, \text{Cr(III)} \text{ oder } \text{Ir(III)}$.

Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden b) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. US 5 158 922 insbesondere Spalte 6, Zeilen 9 - 65, US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP 700 949, WO 97/40086 und WO 98/16310). Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuß eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) im allgemeinen in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden b) im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, an funktionalisiertem Polymer.

Unter funktionalisierten Polymeren werden Polymere verstanden, die eine oder mehrere funktionelle Gruppen mit Heteroatomen wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Halogen innerhalb des Polymers enthalten.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete funktionalisierte Polymere sind im Prinzip bekannt und ausführlich beschrieben in EP 700 949, WO 97/40086, WO 98/16310, der deutschen Patentanmeldungen 197 45 120.9, 197 57 574.9, 198 10 269.0, 198 34 573.9 und 198 42 382.9. Geeignete funktionalisierte Polymere sind z.B. Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylen-
glykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-
co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylsäure-so-maleinsäure), Polyacrylnitril,
Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethyl-
ether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinyl-
pyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acryl-
säure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Malein-
säureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose und Polyacetale.

Bevorzugt eingesetzte funktionalisierte Polymere sind Polyether, Polyester, Poly-
carbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester und Polyalkylenglykolglycidylether.

Bevorzugt eingesetzte Polyether sind Polyetherpolyole mit Hydroxyfunktionalitäten von 1 bis 8, besonders bevorzugt von 1 bis 3, und zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 150 und 10^7 , besonders bevorzugt zwischen 200 und $5 \cdot 10^4$. Sie werden in der Regel durch Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden in Gegenwart entsprechender aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen unter basischer, saurer oder koordinativer Katalyse (z.B. DMC-Katalyse) erhalten. Geeignete Polyetherpolyole sind z.B. Poly(oxypropylen)polyole, Poly(oxyethylen)-polyole, EO-getippte Poly(oxypropylen)polyole, gemischte EO/PO-Polyole, Butylenoxid-Polymere, Butylenoxidcopolymere mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Poly(oxytetramethylen)glykole.

Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Hydroxy-Endgruppen aufweisende lineare und teilverzweigte Polyester mit mittleren Molmassen unterhalb 10000, die in der deutschen Patentanmeldung 197 45 120.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Polyester mit mittleren Molmassen von 400 bis 6000 und

OH-Zahlen von 28 bis 300 mg KOH/g, die für die Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Geeignete Polyester sind z.B. Poly(ethylenglykol-adipat), Poly(diethylenglykol-adipat), Poly(dipropylenglykol-adipat), mit Trimethylolpropan verzweigtes Poly(diethylenglykol-adipat) oder Poly(tetramethylenglykol-adipat).

5

Bevorzugt eingesetzte Polycarbonate sind Hydroxy-Endgruppen aufweisende aliphatische Polycarbonate mit mittleren Molmassen unterhalb 12000, die in der deutschen Patentanmeldung 197 57 574.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt eingesetzt werden aliphatische Polycarbonat-Diole mit mittleren Molmassen von 400 bis 6000. Geeignete Polycarbonat-Diole sind z.B. Poly(1,6-hexandiol)-carbonat, Poly(diethylenglykol)carbonat, Poly(dipropylenglykol)carbonat, Poly(triethylenglykol)carbonat, Poly(1,4-bishydroxymethylcyclohexan)carbonat, Poly(1,4-butandiol)carbonat oder Poly(tripropylenglykol)carbonat.

10

Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenglykolsorbitanester sind Polyethylenglykolsorbitanester (Polysorbate), die der deutschen Patentanmeldung 198 42 382.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykolsorbitanmono-, di- und triester von Fettsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen und 2 bis 40 Mol Ethylenoxid.

15

Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenglykolyglycidylether sind Mono- und Diglycidylether von Polypropylenglykol und Polyethylenglykol, die in der deutschen Patentanmeldung 198 34 573.9 genauer beschrieben sind.

20

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten funktionalisierten Polymere eingesetzt werden.

25

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie oder extraktiver Entfernung des Anteils an funktionalisiertem Polymer mit anschließender gravimetrischer Entfernung.

30

Die Analyse der Kristallinität der erfindungsgemäßen, substantiell kristallinen Katalysatoren erfolgt durch Pulverröntgendiffraktometrie. Substantiell kristallin bedeutet, daß in den Röntgenbeugungsdiagrammen der Katalysatorpulver scharfe, für hochkristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen charakteristische Linien auftreten, wobei eine dieser Linien die intensitätsstärkste Linie im Röntgenbeugungsdiagramm darstellt.

Bei erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren, die Zinkhexacyanocobaltat(III) als Doppelmetallcyanid-Verbindung enthalten, ist das Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatorpulver gekennzeichnet durch das Auftreten scharfer, für hochkristallines Zinkhexacyanocobaltat charakteristischer Linien bei d-Abständen von etwa 5,05 bis 5,15 Å, 3,55 bis 3,65 Å, 2,50 bis 2,60 Å und 2,25 bis 2,30 Å. Charakteristisch für diese DMC-Katalysatoren ist weiterhin, daß als intensitätsstärkstes Signal in den Röntgenbeugungsdiagrammen stets die Linie bei etwa 5,05-5,15 Å auftritt (siehe z.B. Abbildung 1 (Röntgenbeugungsdiagramm von Katalysator A aus Beispiel 1): Linien bei 5,10, 3,62, 2,55 und 2,29 Å). Daneben können in den Beugungsdiagrammen auch die für amorphe DMC-Katalysatoren charakteristischen Linien bei etwa 3,7-3,8 Å (relativ scharf) und die beiden breiten Signale bei etwa 4,7-4,9 Å bzw. 5,8-6,2 Å auftreten, allerdings mit geringerer Intensität.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren, enthaltend

a) Zinkhexacyanocobaltat (III),

b) tert.-Butanol und

ein funktionalisiertes Polymer,

wobei der Katalysator substantiell kristallin ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wäßriger Lösung durch Umsetzung von α) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I) mit Metallcyanidsalzen insbesondere der Formel (II) β) von organischen Komplexliganden b), die von dem funktionalisierten Polymer verschieden sind und γ) dem funktionalisierten Polymer.

Bevorzugt werden dabei zunächst die wäßrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 Mol-% bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden b) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e), und den organischen Komplexliganden b) enthält.

Der organische Komplexligand b) kann dabei in der wäßrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wäßrigen Lösungen und den organischen Komplexliganden b) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit dem funktionalisierten Polymer c) behandelt. Das funktionalisierte Polymer c) wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden b) eingesetzt.

Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wäßrigen Lösung des organischen Komplexliganden b) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden b) in der wäßrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wäßrigen Waschlösung etwas funktionalisiertes Polymer, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zuzufügen.

Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nicht wäßrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und funktionalisiertem Polymer.

Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen, substantiell kristallinen DMC-Katalysatoren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder aber auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", englisch-sprachige Ausgabe, 1992, Band A21, Seiten 670 - 671, zu entnehmen.

Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden Verbindungen mit Molekulargewichten von 18 bis 2000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A,

Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke und Wasser.

5 Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000.

10 Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol
15 und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

20 Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

25 Die Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 50000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol.

30

Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

5 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (20 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl., 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne daß die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflusst werden.

10

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, haben jedoch keinerlei limitierenden Charakter.

15

Beispiele

Katalysatorpräparation

Beispiel 1

- 5 Herstellung eines substantiell kristallinen DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als organischem Komplexliganden und Einsatz eines Polyesters (Katalysator A).

10 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g eines durch Trimethylolpropan schwach verzweigten Polyesters aus Adipinsäure und Diethylenglykol mit mittlerer Molmasse 2300 (OH-Zahl = 50 mg KOH/g), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polyesters gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polyesters gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,85 g

- 25 Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:
Cobalt = 12,2 %, Zink = 25,7 %, tert.-Butanol = 7,1 %, Polyester = 12,3 %

Das Röntgenbeugungsdiagramm des Katalysators A ist in Abbildung 1 gezeigt.

- 30 Die im Röntgenbeugungsdiagramm des Katalysators A auftretenden Signale sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

Herstellung eines substantiell kristallinen DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als
organischem Komplexliganden und Einsatz eines Polycarbonats (Katalysator B).

5

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem
Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g
(91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird
eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten
Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann
wird eine Mischung aus 1 g eines Dipropylenglykol-Polycarbonats mit mittlerer Mol-
masse 1968 (bestimmt durch Messung der OH-Zahl), 1 g tert.-Butanol und 100 g
destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird
durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol,
30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polycarbonats gerührt (10000 U/min)
und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus
100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polycarbonats gerührt (10000 U/min). Nach
Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz
getrocknet.

15
20

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,33 g

Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

Cobalt = 10,8 %, Zink = 24,4 %, tert.-Butanol = 20,2 %, Polycarbonat = 15,0 %

25

Die im Röntgenbeugungsdiagramm des Katalysators B auftretenden Signale sind in
Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 3

Herstellung eines substantiell kristallinen DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als organischem Komplexliganden und Einsatz eines Polyethers (Katalysator C).

5 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten
10 Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g eines Poly(oxyethylen)diols mit mittlerer Molmasse 2000, 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Poly-
15 (oxyethylen)diols gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Poly(oxyethylen)diols gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20 Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,97 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,0 %, Zink = 22,0 %, tert.-Butanol = 4,2 %, Polyether = 41,1 %

25 Die im Röntgenbeugungsdiagramm des Katalysators C auftretenden Signale sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 4

Herstellung eines substantiell kristallinen DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als organischem Komplexliganden und Einsatz eines Polyalkylenglykolyglycidylethers (Katalysator D).

5

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten
10 Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g eines Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 640 (Firma Aldrich), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-
15 Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polypropylenglykol-bis-(2,3-epoxypropylethers) gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
20

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 8,70 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

25 Cobalt = 8,7 %, Zink = 20,2 %, tert.-Butanol = 4,2 %, Polyalkylenglykolyglycidylether-Ligand = 30,5 %

Die im Röntgenbeugungsdiagramm des Katalysators D auftretenden Signale sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

30

Herstellung von Polyetherpolyolen

Allgemeine Durchführung

- 5 In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekulargewicht = 1000 g/mol) und 3 mg Katalysator (15 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid
10 wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist (Ende der Induktionszeit). Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei
15 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

- 20 Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Zeit-Umsatz-Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionszeit) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung.
25

Beispiel 5

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (15 ppm)

5	Induktionszeit:	1	80 min
	Propoxylierungszeit:		155 min
	Gesamtreaktionszeit:		335 min
10	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	27,4
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	5
		Viskosität 25°C (mPas):	1084

Beispiel 6

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (15 ppm)

15	Induktionszeit:		120 min
	Propoxylierungszeit:		190 min
	Gesamtreaktionszeit:		310 min
20	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	29,6
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	6
		Viskosität 25°C (mPas):	901

Beispiel 7

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (15 ppm)

25	Induktionszeit:		150 min
	Propoxylierungszeit:		245 min
	Gesamtreaktionszeit:		395 min
30	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	29,8
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	11
		Viskosität 25°C (mPas):	935

Beispiel 8

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator D (15 ppm)

	Induktionszeit:	295 min
5	Propoxylierungszeit:	160 min
	Gesamtreaktionszeit:	455 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	30,0
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	7
	Viskosität 25°C (mPas):	897

10

Beispiele 5-8 zeigen, daß die erfindungsgemäßen, substantiell kristallinen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer außerordentlich hohen Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, daß auf eine Abtrennung der Katalysatoren aus dem Polyol verzichtet werden kann.

15

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß in den Röntgenbeugungsdiagrammen der erfindungsgemäßen Katalysatoren scharfe, für hochkristallines Zinkhexacyanocobaltat charakteristische Linien bei d-Abständen von 5,05-5,15 Å, 3,55-3,65 Å, 2,50-2,60 Å und 2,25-2,30 Å auftreten, und daß als intensitätsstärkstes Signal stets das Signal bei

20

Abbildung 1 zeigt zur Illustration das Röntgenbeugungsdiagramm des Katalysators A aus Beispiel 1: Es treten scharfe, für hochkristallines Zinkhexacyanocobaltat charakteristische Linien bei d-Abständen von 5,10, 3,62, 2,55 und 2,29 Å auf. Intensitätsstärkstes Signal ist die Linie bei 5,10 Å.

25

Tabelle 1:

Charakterisierung der DMC-Katalysatoren durch Röntgenbeugung

	Röntgenbeugungsdiagramm						
	d-Abstände / [Å]						
	5,6-6,2 (br)	5,05-5,15 (s)	4,6-4,9 (br)	3,7-3,8	3,55-3,65 (s)	2,5-2,6 (s)	2,25-2,3 (s)
1 (Kat. A)	+	+1'	+	+	+	+	+
2 (Kat. B)	+	+1'	+	+	+	+	+
3 (Kat. C)	+	+1'	+	+	+	+	+
4 (Kat. D)	+	+1'	+	+	+	+	+

5 (br) = breite Bande, (s) = scharfes Signal

1' intensitätsstärkstes Signal

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, enthaltend
 - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
 - b) einen oder mehrere von c) verschiedene organische Komplexliganden, und
 - 10 c) ein oder mehrere funktionalisierte Polymere,dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator substantiell kristallin ist.
2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder
 - 15 e) wasserlösliches Metallsalz.
3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
- 20 4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische Komplexligand tert.-Butanol ist.
5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Katalysator 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 60 Gew.-% eines funktionalisierten
 - 25 Polymers enthält.
6. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend
 - 30 a) Zinkhexacyanocobaltat(III),
 - b) tert.-Butanol, und

c) ein funktionalisiertes Polymer,

dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator substantiell kristallin ist.

5

7. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Röntgenbeugungsdiagramm des Katalysatorpulvers scharfe, für hochkristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen charakteristische Linien auftreten.

10

8. DMC-Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Röntgenbeugungsdiagramm für hochkristallines Zinkhexacyanocobaltat charakteristische Linien bei d-Abständen von etwa 5,05-5,15 Å, 3,55-3,65 Å, 2,50-2,60 Å und 2,25-2,30 Å auftreten.

15

9. DMC-Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Röntgenbeugungsdiagramm als intensitätsstärkstes Signal der Peak bei einem d-Abstand von etwa 5,05-5,15 Å auftritt.

20

10. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylsäure-so-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose und Polyacetale.

25

30

11. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Polyether ist.
- 5 12. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyether ein Polyetherpolyol mit Hydroxyfunktionalität von 1 bis 3 und zahlenmittlerem Molekulargewicht zwischen 200 und $5 \cdot 10^4$ ist.
- 10 13. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Polycarbonat ist.
14. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein aliphatisches Polycarbonat-Diol mit mittlerer Molmasse von 400 bis 6000 ist.
- 15 15. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Polyester ist.
- 20 16. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Polyester mit mittlerer Molmasse von 400 bis 6000 und OH-Zahl von 28 bis 300 mg KOH/g ist.
- 25 17. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Polyalkylenglykolsorbitan-ester ist.
- 30 18. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Polyethylenglykolsorbitanmono-, di- und triester von Fettsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen und 2 bis 40 Mol Ethylenoxid ist.

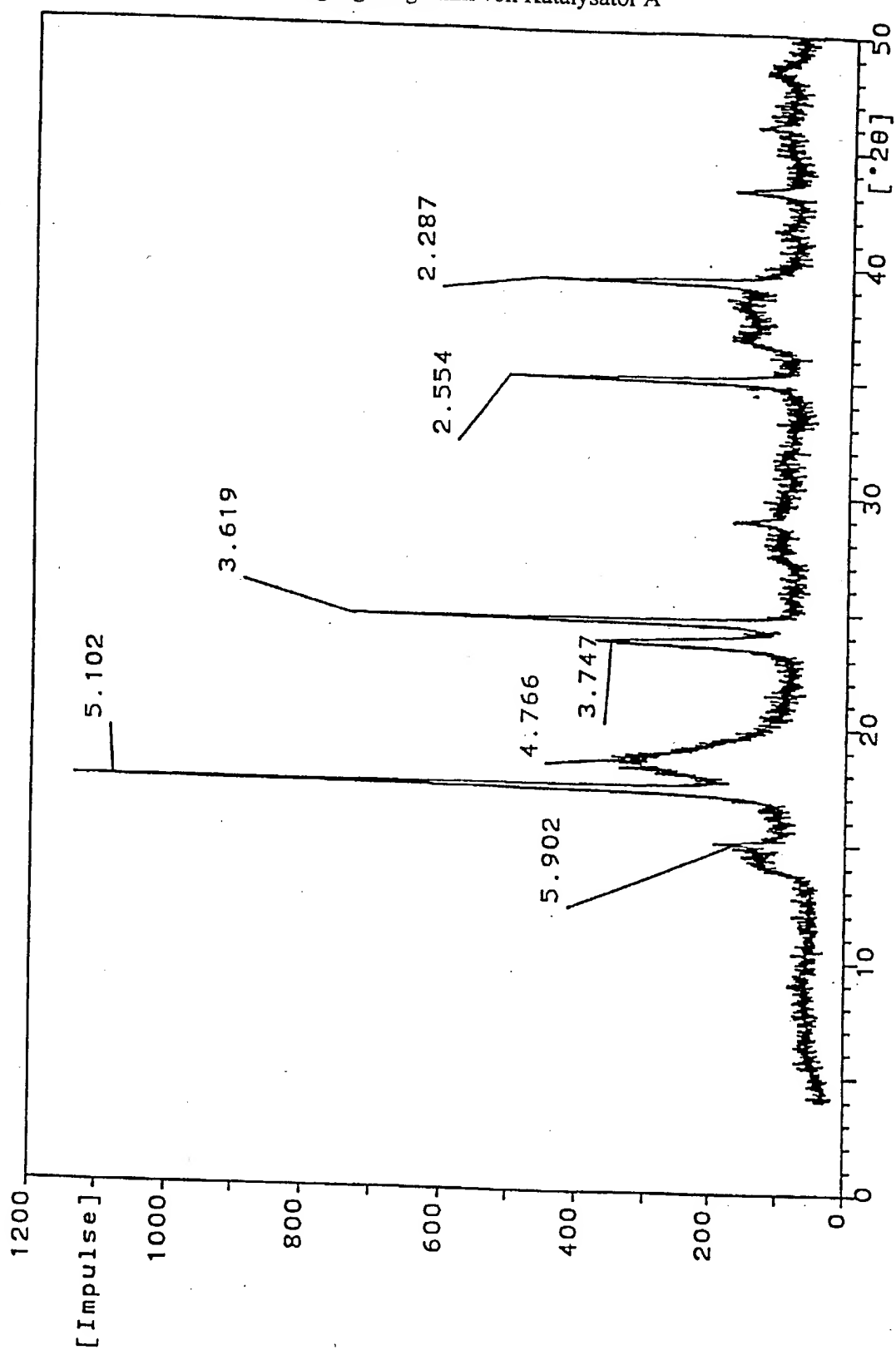
19. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Polyalkylenglykolglycidylether ist.
- 5
20. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Polymer ein Mono- und Diglycidylether von Polypropylenglykol und Polyethylenglykol ist.
- 10
21. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 20, enthaltend die Schritte:
- i) Umsetzung in wäßriger Lösung von
- 15
- (α) Metallsalzen mit Metalcyanidsalzen,
- (β) organischen Komplexligenanden, die vom funktionalisierten Polymer verschieden sind, und
- (γ) funktionalisiertem Polymer,
- 20
- ii) Isolierung, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.
22. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisenden Starterverbindungen, in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem
- 25
- der Ansprüche 1 bis 20.
23. Polyetherpolyol, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 21.
- 30
24. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Poly-

addition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

5

Fig. 1

Röntgenbeugungsdiagramm von Katalysator A



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B01J27/26 C08G65/10 B01J31/06		International Application No PCT/EP 98/06312
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01J C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 641 858 A (LE-KHAC BI) 24 June 1997 see example 13	1-9, 21-24
Y	US 5 627 122 A (LE-KHAC BI ET AL) 6 May 1997 see claims; examples	1-24
Y	US 5 637 673 A (LE-KHAC BI) 10 June 1997 see column 4, line 9 - column 4, line 22; examples	1-24
X	EP 0 700 949 A (ARCO CHEM TECH) 13 March 1996 cited in the application see page 5, line 25-30; example 8	23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">14 January 1999</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">25/01/1999</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center;">Schwaller, J-M</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5641858 A	24-06-1997	US 5596075 A	21-01-1997
		US 5527880 A	18-06-1996
		US 5498583 A	12-03-1996
		US 5426081 A	20-06-1995
		US 5652329 A	29-07-1997
		AU 677878 B	08-05-1997
		AU 8174794 A	29-06-1995
		BR 9405222 A	08-08-1995
		CA 2138063 A	24-06-1995
		CN 1111255 A	08-11-1995
		EP 0659798 A	28-06-1995
		HU 70860 A, B	28-11-1995
		JP 7278275 A	24-10-1995
		US 5525565 A	11-06-1996
		US 5523386 A	04-06-1996
		ZA 9410229 A	29-08-1995
US 5627122 A	06-05-1997	AU 6065296 A	30-01-1997
		BR 9603146 A	05-05-1998
		CA 2179946 A	25-01-1997
		CN 1147423 A	16-04-1997
		EP 0755716 A	29-01-1997
		HU 9602014 A	30-06-1997
		JP 9031185 A	04-02-1997
		US 5780584 A	14-07-1998
US 5637673 A	10-06-1997	US 5545601 A	13-08-1996
		AU 698686 B	05-11-1998
		AU 6192096 A	27-02-1997
		BR 9603474 A	12-05-1998
		CA 2183695 A	23-02-1997
		CN 1145373 A	19-03-1997
		EP 0761708 A	12-03-1997
		HU 9602308 A	28-05-1997
		JP 9059373 A	04-03-1997
EP 0700949 A	13-03-1996	US 5482908 A	09-01-1996
		AU 688548 B	12-03-1998
		AU 3048795 A	21-03-1996
		BR 9503975 A	24-09-1996
		CA 2157312 A	09-03-1996
		CN 1133300 A	16-10-1996
		HU 73052 A	28-06-1996
		JP 8104741 A	23-04-1996
		SG 32489 A	13-08-1996
		US 5536883 A	16-07-1996
		ZA 9507474 A	09-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06312

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J27/26 C08G65/10 B01J31/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 641 858 A (LE-KHAC BI) 24. Juni 1997 siehe Beispiel 13 ---	1-9, 21-24
Y	US 5 627 122 A (LE-KHAC BI ET AL) 6. Mai 1997 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-24
Y	US 5 637 673 A (LE-KHAC BI) 10. Juni 1997 siehe Spalte 4, Zeile 9 - Spalte 4, Zeile 22; Beispiele ---	1-24
X	EP 0 700 949 A (ARCO CHEM TECH) 13. März 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 25-30; Beispiel 8 -----	23

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5641858 A	24-06-1997	US 5596075 A	21-01-1997
		US 5527880 A	18-06-1996
		US 5498583 A	12-03-1996
		US 5426081 A	20-06-1995
		US 5652329 A	29-07-1997
		AU 677878 B	08-05-1997
		AU 8174794 A	29-06-1995
		BR 9405222 A	08-08-1995
		CA 2138063 A	24-06-1995
		CN 1111255 A	08-11-1995
		EP 0659798 A	28-06-1995
		HU 70860 A,B	28-11-1995
		JP 7278275 A	24-10-1995
		US 5525565 A	11-06-1996
		US 5523386 A	04-06-1996
		ZA 9410229 A	29-08-1995
US 5627122 A	06-05-1997	AU 6065296 A	30-01-1997
		BR 9603146 A	05-05-1998
		CA 2179946 A	25-01-1997
		CN 1147423 A	16-04-1997
		EP 0755716 A	29-01-1997
		HU 9602014 A	30-06-1997
		JP 9031185 A	04-02-1997
		US 5780584 A	14-07-1998
US 5637673 A	10-06-1997	US 5545601 A	13-08-1996
		AU 698686 B	05-11-1998
		AU 6192096 A	27-02-1997
		BR 9603474 A	12-05-1998
		CA 2183695 A	23-02-1997
		CN 1145373 A	19-03-1997
		EP 0761708 A	12-03-1997
		HU 9602308 A	28-05-1997
		JP 9059373 A	04-03-1997
EP 0700949 A	13-03-1996	US 5482908 A	09-01-1996
		AU 688548 B	12-03-1998
		AU 3048795 A	21-03-1996
		BR 9503975 A	24-09-1996
		CA 2157312 A	09-03-1996
		CN 1133300 A	16-10-1996
		HU 73052 A	28-06-1996
		JP 8104741 A	23-04-1996
		SG 32489 A	13-08-1996
		US 5536883 A	16-07-1996
		ZA 9507474 A	09-04-1996